

**COATING RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP2003026987**Publication date:** 2003-01-29**Inventor:** FUJIWA TAKAAKI; TAKAHASHI IKUO**Applicant:** DAICEL CHEM**Classification:**

**- International:** C09D133/06; C09D161/20; C09D175/04; C09D133/06;  
C09D161/20; C09D175/04; (IPC1-7): C09D133/06;  
C09D161/20; C09D175/04

**- European:****Application number:** JP20010210878.20010711**Priority number(s):** JP20010210878 20010711**Report a data error here****Abstract of JP2003026987**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating resin composition having an excellent coating film performance such as a high adhesion, weather-resistance, chemical-resistance and a high hardness as well as excellent storage stability and coating workability. **SOLUTION:** The coating resin composition contains a copolymer (A) of 3,3,5-trimethylcyclohexyl (meth)acrylate and at least one kind of monomer selected from the group consisting of a hydroxy group-containing monomer and a carboxy group-containing monomer; and a cross-linking agent (B) such as at least one kind of organic cross-linking agent selected from the group consisting of amino resins and polyisocyanates.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26987

(P2003-26987A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 133/08  
161/20  
175/04

C 0 9 D 133/08  
161/20  
175/04

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2001-210878(P2001-210878)

(22) 出願日

平成13年7月11日 (2001.7.11)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市浜田町1番地

(72) 発明者 藤輪 高明

兵庫県姫路市田寺2-4-24

(72) 発明者 高橋 都夫

兵庫県神戸市西区中野2-7-4

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い密着性、耐候性、耐薬品性、高硬度などの優れた塗膜性能を有するとともに、保存安定性及び塗装作業性に優れた塗装用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 3, 3', 5-トリメチルシクロヘキシル (メタ) アクリレートと、ヒドロキシル基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体よりなる群から選択される少なくとも1種などの共重合体 (A) と、アミノ樹脂及びポリイソシアネート類よりなる群から選択される少なくとも1種の有機系架橋剤などの架橋剤 (B) とを含有してなる塗装用樹脂組成物を提供した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネート又はアミノ樹脂とを含有してなる塗装用樹脂組成物。

【請求項2】 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネート又はアミノ樹脂とを含有してなる塗装用樹脂組成物。

【請求項3】 架橋剤(B)は、アミノ樹脂及びポリイソシアネート類よりなる群から選択される少なくとも1種の有機系架橋剤であることを特徴とする請求項1又は2記載の塗装用樹脂組成物。

【請求項4】 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネート又はアミノ樹脂とを含有してなる塗装用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗装用樹脂組成物に関し、詳しくは高い密着性、耐候性、耐薬品性、高硬度などの優れた塗膜性能を有するとともに、保存安定性及び塗装作業性に優れた塗装用樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】乗用車、オートバイ、バス、トラックなどの自動車部品、家電製品、産業機械、建築物などの金属、木工又はプラスチック部分の外装用塗料として、高い耐候性、透明性、密着性などに優れた塗料が要求されている。従来から、外装用塗料として、メタクリル酸メチルなどのアクリルモノマーを主成分とし、耐候性及び透明性に優れたアクリル系塗料が多用されている。しかし、アクリル系塗料は、乾燥性、密着性に劣るなどの欠点を有するとともに、近年の環境汚染に耐え得る性能にも限界がきており、更なる高機能化が期待されている。そこで、アクリル系塗料の欠点を改善すべく、種々の方法が提案されている。

【0003】γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランに代表されるアルコキシシリル基を有する単量体を共重合し、架橋させることによって形成されたアクリル系塗料は、各種光安定剤など種々の添加剤を加えることにより、耐候性などが改善され、広く実用化されている。また、アクリル系塗料に、分子量の高い樹脂を使用したり、リン酸エステルやp-tert-ブチルフェノールなどの硬化促進剤を使用して、塗膜の乾燥又は硬化性を向上させている。しかし、このような方法では、耐候性や乾燥性がある程度改善されるものの、添加剤などを多量に必要とするため、保存安定性及び塗装作業性が低下するという問題点がある。

【0004】また、特開平1-190763号公報や特

開平2-51571号公報には、アダマンチル(メタ)アクリレートと、ポリイソシアネート又はアミノ樹脂とを必須成分とする塗料用組成物が開示されている。これらの公報には、塗料組成物が、塗膜の乾燥性を改善できるとともに、耐候性、硬度、耐水性、耐薬品性などに優れていることが記載されている。しかし、このような方法では、塗膜の密着性が改善できないばかりか、耐候性、耐薬品性、硬度などが未だ十分でないという問題点がある。

【0005】従って、高い密着性、耐候性、耐薬品性、高硬度などの優れた塗膜性能を有するとともに、保存安定性及び塗装作業性に優れた塗装用樹脂組成物の開発が強く求められている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術の問題点に鑑み、高い密着性、耐候性、耐薬品性、高硬度などの優れた塗膜性能を有するとともに、保存安定性及び塗装作業性に優れた塗装用樹脂組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、架橋剤とを組み合わせることにより、保存安定性及び塗装作業性を低下させることなく、塗膜の密着性、耐候性、耐薬品性、硬度を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の第1の発明によれば、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、架橋剤(B)とを含有してなる塗装用樹脂組成物が提供される。

【0009】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、架橋剤(B)とを含有してなる塗装用樹脂組成物が提供される。

【0010】さらに、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、架橋剤(B)は、アミノ樹脂及びポリイソシアネート類よりなる群から選択される少なくとも1種の有機系架橋剤であることを特徴とする塗装用樹脂組成物が提供される。

【0011】またさらに、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、架橋剤(B)とを含有してなる塗装用樹脂組成物が提供される。

【0012】本発明は、上記した如く、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと、架橋剤(B)とを含有してなる塗装用樹脂組成物が提供される。

体(A)と架橋剤(B)とを含有してなる塗装用樹脂組成物に係るものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

(1) 第1~4のいずれかの発明において、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート(共重合体(A)と架橋剤(B))は、有機溶媒中に含有されることを特徴とする塗装用樹脂組成物。

(2) 第1の発明において、架橋剤(B)は、有機系架橋剤であることを特徴とする塗装用樹脂組成物

(3) 第2の発明において、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート(a)と、共重合可能な単量体(b)の割合(a/b、質量比)は、100/0~1/99の範囲であることを特徴とする塗装用樹脂組成物。

(4) 塗装用樹脂組成物には、さらに、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、顔料、充填剤又はアンチブロッキング剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤を含有することを特徴とする上記のいずれかに記載の塗装用樹脂組成物。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の塗装用樹脂組成物について、詳細に説明する。なお、本明細書においては、例えば「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」として総称する。本発明の塗装用樹脂組成物は、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート(特定の共重合体(A))を含有することに特徴があり、この共重合体(A)と、これと反応する架橋剤(B)とから主として構成されている。

#### 【0014】1. 共重合体(A)

本発明において、共重合体(A)に用いられる3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートには、シス体及びトランス体があるが、室温では、シス体が安定であり、工業的には、通常、シス体リッチな混合物として得られる。従って、重合には、安定で安価なシス体が好ましく使用されるが、混合物を使用してもよい。一方、トランス体であっても、塗膜特性には大きな差がないため、トランス体を使用してもよい。

【0015】また、アクリレート(単体重合体のガラス転移温度 $T_g$ : 40~50℃)、メタクリレート(単体重合体のガラス転移温度 $T_g$ : 135~155℃)については、ガラス転移温度( $T_g$ )が異なる他は、大きな相違はなく、組み合わせる他の重合性単量体により、ガラス転移温度( $T_g$ )を調整することができる。

【0016】本発明に使用される特定の共重合体(A)には、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートと共重合可能な重合性単量体として、ヒドロキシル基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0017】ヒドロキシル基含有単量体としては、

(I) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類[例えば、(i) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキル(メタ)アクリレート；(ii) 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのハロゲン含有ヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキル(メタ)アクリレート；(iii) ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]、(II) ヒドロキシアルキルフマレート類[例えば、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートなどのヒドロキシ $C_{2-6}$ アルキルフマレートなど]、

(III) アルキレングリコール(メタ)アリルエーテル類[例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、トリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシ $C_{2-6}$ アルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルなど]などが挙げられる。また、後述する不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類などを使用してもよい。

【0018】カルボキシル基含有単量体としては、

(I) 不飽和カルボン酸、例えば、(i) (メタ)アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸、(ii) 無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、(II) 前記多価カルボン酸モノアルキルエステル(例えば、メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、t-ブチルエステル、ヘキシルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステルなどの $C_{1-10}$ アルキルエステル)などが挙げられる。

【0019】また、前記ヒドロキシル基含有単量体やカルボキシル基含有単量体以外のその他の共重合可能な単量体としては、例えば、(I) エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；(II) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p- $\alpha$ -ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体；(III) 塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル系単量体；(IV) ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル系単量体；(V) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル系単量体；(VI) (メタ)アクリロニトリルなどのシアニ化ビニル系単量体；(VII) (メタ)アクリル酸メチル、(メ

タ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、  
(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 $\iota$ -ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリルなどの(メタ) アクリル酸 $C_{1-18}$  アルキルエステル；  
(V I I I) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル  
(メタ) アクリレートを除く、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ) アクリル酸 $C_{6-12}$  シクロアルキルエステル；(I X) (メタ) アクリル酸フェニルなどの(メタ) アクリル酸アリールエステル；(X) ベンジル (メタ) アクリレートなどのアクリル酸アラキルエステル；(X I) ジプロモプロピル (メタ) アクリレート、トリプロモフェニル (メタ) アクリレートなどのハロゲン含有 (メタ) アクリレート；(X I I) ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどのアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート；(X I I I) (メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、メチロール (メタ) アクリルアミド、アルコキシメチル (メタ) アクリルアミドなどのアミド (メタ) アクリレート；(X I V) ジアルキル [(メタ) アクリロイロキシアリル] ホスフェート類、(メタ) アクリロイロキシアリルアシッドホスフェート類、ジアルキル [(メタ) アクリロイロキシアリル] ホスファイト類、(メタ) アクリロイロキシアリルアシッドホスファイト類などのリン含有ビニル系単量体；(X V) ビニルエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル (メタ) アクリレートなどのシラン含有ビニル系単量体；(X V I) グリシジル (メタ) アクリレート、(B-メチル) グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ビニル単量体；(X V I I) ビニルピロリドンなどの複素環式ビニル単量体などが挙げられる。

【0020】さらに、スルホン酸基含有単量体又はその塩 [例えば、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸又はその塩など] などを使用してもよい。

【0021】本発明に用いられる共重合体において、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート (a) と共重合可能な単量体 (b) の割合 (質量比) は、 $a/b=1.00/0\sim 1/9.9$ 、好ましくは $7.0/3.0\sim 3/9.7$ 、さらに好ましくは $5.0/5.0\sim 5/9.5$ 程度である。

【0022】前記共重合体は、通常、重合開始剤の存在下、慣用の重合方法により得ることができる。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、 $\iota$ -ブチルパーベンゾエート、 $\iota$ -ブチルパーオクトエート、 $\iota$ -ブチルヒドロパーオキシ

ド、ジ- $\iota$ -ブチルパーオキシドまたはクメンヒドロパーオキシドなどのラジカル重合触媒などが挙げられる。

## 【0023】2. 架橋剤 (B)

本発明の塗装用樹脂組成物には、架橋剤 (B) が用いられる。架橋剤は、前記共重合体の官能基の種類によって選択される。架橋剤としては、例えば、(I) 有機系架橋剤 [(i) アミン類、(i i) アミノ樹脂、(i i i) エポキシ系化合物、(i v) ポリイソシアネート類、(v) 多価カルボン酸又はその酸無水物など]、(I I) 無機系架橋剤 [ホウ酸又はホウ酸塩 (珪砂など)、ジルコニウム化合物 (例えば、ハロゲン化物、硫酸などの無機酸や酢酸などの有機酸との塩など)、チタニウム化合物 (例えば、テトラエトキシチタネートなどのアルコキシドなど)、アルミニウム化合物 (例えば、トリメトキシアルミニネートなどのアルコキシドなど)、リン化合物 (例えば、亜リン酸エステル、ビスフェノールA変性ポリリン酸など)、シランカップリング剤 (アルコキシ基、グリシジル基などの反応性官能基を有するシリコン化合物) など] が使用できる。

【0024】これらの架橋剤は、単独で又は二種以上組み合わせ、使用しても良いが、有機系架橋剤が好ましく用いられる。有機系架橋剤のうちでも、アミノ樹脂及びポリイソシアネート類よりなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく使用される。

【0025】有機系架橋剤であるアミン類としては、

(I) 脂肪族ポリアミン [(i) テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジプロピレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの $C_{2-10}$  鎖状脂肪族ポリアミン、(i i) ポリエーテル型ジアミン又はポリアミン]、(I I) ポリアミドポリアミン (脂肪酸又は脂肪酸誘導体とポリアミンとの反応により生成するポリアミノアミド類)、(I I I) 脂環式ポリアミン [メセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、3, 9-ビス (3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンなど]、(I V) 芳香族ポリアミン [メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルエタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミンなどの $C_{6-20}$  芳香族ポリアミン]、(V) シリコン系ジアミンなどが挙げられる。

【0026】より好ましく使用される有機系架橋剤であるアミノ樹脂としては、(I) メラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン又はスピログアナミンなどのアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド又はグリオキサールなどのアルデヒド系化合物とを反応させて得られる縮合物 [例えば、尿素樹脂、グアナミン樹脂、メラミン樹脂など]；(I I) 前記縮合物を $C_{1-4}$  アルコール類で



部分的又は完全にエーテル化したエーテル化合物【例えば、ブチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、イソブチルエーテル化メチロールメラミン、又はそれらの縮合物など】などが挙げられる。

【0027】有機系架橋剤であるエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0028】より好ましく使用される有機系架橋剤であるポリイソシアネート類としては、例えば、(I)トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート【ビス(4-イソシアネート-3-メチルフェニル)メタン】、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、(II)1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、(III)イソホレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、(IV)ポリイソシアネートの変性体などが例示される。そのポリイソシアネートの変性体(IV)には、例えば、多価アルコールに対してポリイソシアネートが付加したアダクト体、二量体、イソシアヌレート環を有する三量体、アロハネート変性体、ウレア変性ポリイソシアネート、ピュレット変性ポリイソシアネートなどが含まれる。前記アダクト体における多価アルコールには、3以上のヒドロキシル基を有する低分子量ポリオール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトラオールなどが含まれる。

【0029】有機系架橋剤である多価カルボン酸としては、脂肪族多価カルボン酸(アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸など)、脂環式多価カルボン酸(テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、イソフタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸など)、芳香族多価カルボン酸(フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など)、ハロゲン化カルボン酸(ヘット酸、テトラプロモフタル酸など)が挙げられる。多価カルボン酸無水物には、前記多価カルボン酸に対応する化合物が例示でき、

る。

【0030】本発明の塗装用樹脂組成物において、架橋剤(B)の添加量は、共重合体の種類などに応じて選択でき、例えば、共重合体(A)100質量部に対して0.1~50質量部、好ましくは1~40質量部、さらに好ましくは5~30質量部である。架橋剤の添加量が0.1質量部未満であると、架橋点が少なく塗膜強度が弱くなり、一方、50質量部を超えると、架橋剤が過剰となり塗膜が劣化する恐れがある。

【0031】なお、架橋剤の使用量は、前記共重合可能な単量体を含めた塗装用樹脂組成物全体の反応性基(例えば、ヒドロキシル基など)の割合を基準として選択することもでき、例えば、ヒドロキシル基(OH基)を有する共重合可能な単量体を用い、架橋剤としてイソシアネート基(NCO基)を有する前記ポリイソシアネートを用いる場合、両者の割合は、例えば、 $NCO/OH = 0.1/1 \sim 1.5/1$  (モル比)、好ましくは $0.5/1 \sim 1.3/1$  (モル比)、さらに好ましくは $0.8/1 \sim 1.2/1$  (モル比)、特に、 $1/1 \sim 1.2/1$  (モル比)程度の範囲から適宜選択できる。

【0032】3. 有機溶媒

本発明の塗装用樹脂組成物には、有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、例えば、(I)炭化水素類(トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素)、(II)ハロゲン化炭化水素類(クロロホルム)、(III)アルコール類(メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサノール)、(IV)エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル)、(V)ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、(VI)エーテル類、(VII)セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど)、(VIII)カルピトール類、(IX)グリコールエーテルエステル類(モノ又はポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類、例えば、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテートなど)、又は(X)これらの混合溶媒が使用できる。有機溶媒の使用量は、特に制限されず、必要度に応じて、例えば、共重合体(A)100質量部に対して20~100.0質量部程度の範囲から、適宜選択される。

【0033】4. その他添加剤

本発明の塗装用樹脂組成物は、必要により、種々の添加剤、例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤など)、帯電防止剤、顔料、充填剤又はアンチブロッキング剤などを含んでいてもよい。

【0034】上記顔料としては、例えば、(I)酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、クロムエロー、アゾ系染料、フタロシアニン系染料などの着色顔料、(II)炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの体質顔料など

が含まれる。

【0035】本発明の塗料用樹脂組成物は、例えば、前記共重合体(A)を、前記の架橋剤(B)、必要により、有機溶媒や添加剤と混合することにより得ることができ、慣用の流延または塗布方法、例えば、ロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコータ法などにより、基材に流延または塗布される。

【0036】塗料用樹脂組成物の塗布の後、必要により、架橋剤の種類などに応じて、50~150℃、好ましくは60~100℃程度の範囲から選択された適当な温度での加熱乾燥を行ってもよい。

【0037】本発明の塗装用樹脂組成物は、高い密着性を有するとともに、耐光性、硬度ならびに耐薬品性にも優れた塗膜性能を有する。従って、種々の材料で形成された製品(例えば、金属、木工、プラスチック製品)の外装塗料として、特に有用である。

【0038】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、以下において、部及び%は、特に断りのない限り、すべて質量基準である。

【0039】[調製例1][重合体(a)の調製]

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四口フラスコに、有機溶媒としてトルエン300部および酢酸n-ブチルの500部を仕込み、115℃に昇温し、同温度で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、メタクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート200部、3,3,5-シスートリメチルシクロヘキシルアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で約1.5時間保持した。不揮発分が50%で、25℃におけるガードナー粘度がPで、酸価が3.0(mg KOH/g)で、OH価が30(mg KOH/g)の重合体(a)を得た。

【0040】[調製例2][重合体(b)の調製]

調製例1と同様な方法で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、3,3,5-シスートリメチルシクロヘキシルアクリレート8部、メチルメタクリレート21部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレートの200部、シクロヘキシルアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて

滴下し、この滴下が終了した後、同温度で1.5時間保持し、重合体(b)を得た。

【0041】[調製例3][重合体(c)の調製]

調製例1と同様な方法で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、アクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、3,3,5-シスートリメチルシクロヘキシルアクリレート140部、n-ブチルアクリレート200部、シクロヘキシルアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で1.5時間保持し、重合体(c)を得た。

【0042】[調製例4][重合体(d)の調製]

調製例1と同様な方法で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、アクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、3,3,5-シスートリメチルシクロヘキシルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート200部、シクロヘキシルアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で1.5時間保持し、重合体(d)を得た。

【0043】[調製例5][重合体(e)の調製]

調製例1と同様な方法で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、アクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、3,3,5-トランスートリメチルシクロヘキシルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート200部、シクロヘキシルアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて滴下し、この滴下が終了した後、同温度で1.5時間保持し、重合体(e)を得た。

【0044】[比較調製例1][重合体(f)の調製]

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四口フラスコに、有機溶媒としてトルエン300部および酢酸n-ブチル500部を仕込み、115℃に昇温し、同温度で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、メタクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート200部、アダマシタンアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて滴下し、この滴下が終了した後も同温度に約1.5時間保持した。不揮発分が50%で、25℃におけるガードナー粘度がPで、酸価

が3.0 (mg KOH/g) で、OH価が3.0 (mg KOH/g) の重合体 (f) を得た。

【0045】[比較調製例2] [重合体 (g) の調製] 攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四口フラスコに、有機溶媒としてトルエン300部および酢酸n-ブチル500部を仕込み、115℃に昇温し、同温度で、共重合可能な単量体としてスチレン150部、メタクリル酸8部、メチルメタクリレート21部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート200部、シクロヘキシルアクリレート481部と、有機溶媒としてトルエン300部、重合開始剤としてt-ブチルパーベンゾエート10部、ジ-t-ブチルパーオキシド5部およびt-ブチルパーオクトエート30部を含む混合物を、4時間かけて滴下し、この滴下が終了した後も同温度に約15時間保持した。不揮発分が50%で、25℃におけるガードナー粘度がPで、酸価が3.0 (mg KOH/g) で、OH価が3.0 (mg KOH/g) の重合体 (g) を得た。

【0046】[実施例1～5及び比較例1～2] 調製例1～5及び比較調製例1～2で得られた共重合体 (a) ～(g) を、表1に示す架橋剤と表1に示す割合で混合し、塗装用樹脂組成物を得た。得られた塗装用樹脂組成物をアルマイト処理したアルミ板にスプレー塗布した後、140℃で20分間焼き付け、常温で1週間放置した。得られた塗膜について以下の評価を行った。

\*

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
重合体	重合体(a) (質量部)	100	—	—	—	—	—
	重合体(b) (質量部)	—	100	—	—	—	—
	重合体(c) (質量部)	—	—	100	—	—	—
	重合体(d) (質量部)	—	—	—	100	—	—
	重合体(e) (質量部)	—	—	—	—	100	—
	重合体(f) (質量部)	—	—	—	—	—	100
	重合体(g) (質量部)	—	—	—	—	—	—
架橋剤	イソホロンジイソシアネート (質量部)	12	12	—	—	—	—
	ブチル化メラミン樹脂*1 (質量部)	—	—	12	12	12	28
塗膜性能評価	光沢 (GU)	95	97	97	98	98	95
	硬度 (鉛筆硬度)	2H	H	2H	3H	3H	2H
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	90/100
	耐薬品性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	白化
	耐候性・光沢保持率 (%)	95	95	97	97	97	90

\*1:三井サイテック社製、商品名サイメル、品番1156

【0054】表1から明らかなように、比較例1、2に比べ、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル (メタ) アクリレートとの共重合体を含有する実施例1～5の塗装用樹脂組成物は、高い密着性を示し、さらに耐候性、耐薬品性、硬度にも優れている。

【0055】

【発明の効果】本発明では、特定の共重合体と架橋剤と

\*【0047】[光沢] 日本電色工業株式会社製のハンディ型光沢計 (HANDY GLOSSMETER) PG-1Mを使用し、塗膜の60°光沢 (グロスユニット) として測定した。

【0048】[硬度] JIS K-5400 8-4に準拠して、鉛筆引っかかり値により鉛筆硬度として評価した。

【0049】[密着性] JIS K-5400 8-5に準拠して、1mm間隔で縦横方向にクロスカットして、100個の基盤目を形成し、テープ剥離テストを行い、全く剥離しない場合を100/100、全て剥離した場合を0/100として評価した。

【0050】[耐薬品性] 室温で、ガソリンに2時間浸漬し、塗膜の状態を目視にて評価した。

【0051】[耐候性] 耐候試験機として、スガ試験機株式会社製のスーパーキセノンウェザーメーターを用い、1年間に相当する光線照射量 (180W/m<sup>2</sup> での光線照射1時間42分のステップと180W/m<sup>2</sup> での光線照射及び降雨18分のステップとからなるサイクルを100サイクル) で照射した後、塗膜の外観を光沢保持率 [初期光沢の保持された割合 (%)] として評価した。

【0052】評価結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

を組み合わせるので、密着性に優れ、かつ高い耐候性、耐薬品性及び硬度を有する塗装用樹脂組成物を得ることができる。さらに、保存安定性及び塗布作業性などを低下させることなく、上記性能を満足させることができる。そのため、本発明の塗装用樹脂組成物は、種々の材料で形成された製品の外装用塗料として有用である。



## PC08

姓名	性别	年龄	民族	籍贯	职业	文化程度	健康状况	婚姻状况	宗教信仰	政治面貌	特长	爱好	其他
王德胜	男	45	汉族	山东烟台	教师	高中	良好	已婚	无	中共党员	书法	阅读	无
李秀英	女	38	汉族	河南郑州	护士	初中	良好	已婚	无	群众	唱歌	跳舞	无
张国强	男	52	汉族	江苏苏州	工程师	大学	良好	已婚	无	中共党员	摄影	下棋	无
刘小红	女	28	汉族	四川成都	会计	高中	良好	未婚	无	群众	绘画	写作	无
陈为民	男	60	汉族	广东广州	退休	小学	一般	已婚	无	群众	散步	看电视	无
赵子龙	男	35	汉族	湖南长沙	程序员	大学	良好	已婚	无	中共党员	编程	运动	无
周丽娟	女	42	汉族	浙江杭州	医生	高中	良好	已婚	无	群众	弹琴	阅读	无
吴大伟	男	58	汉族	安徽合肥	工人	初中	一般	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
孙小芳	女	25	汉族	湖北武汉	文员	高中	良好	未婚	无	群众	购物	看电影	无
郑为民	男	48	汉族	江西九江	农民	小学	一般	已婚	无	群众	种田	聊天	无
马小梅	女	32	汉族	广西桂林	服务员	初中	良好	已婚	无	群众	唱歌	跳舞	无
徐国强	男	55	汉族	福建厦门	商人	大学	良好	已婚	无	中共党员	经商	阅读	无
林小红	女	22	汉族	云南昆明	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
周为民	男	65	汉族	陕西西安	退休	小学	一般	已婚	无	群众	散步	看电视	无
吴小芳	女	30	汉族	山西太原	教师	高中	良好	已婚	无	群众	备课	阅读	无
赵国强	男	40	汉族	辽宁沈阳	工人	初中	良好	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
孙小梅	女	27	汉族	吉林长春	文员	高中	良好	未婚	无	群众	购物	看电影	无
郑为民	男	50	汉族	黑龙江哈尔滨	工人	初中	一般	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
马小芳	女	24	汉族	内蒙古呼和浩特	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
徐国强	男	53	汉族	宁夏银川	商人	大学	良好	已婚	无	中共党员	经商	阅读	无
林小红	女	21	汉族	新疆乌鲁木齐	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
周为民	男	62	汉族	甘肃兰州	退休	小学	一般	已婚	无	群众	散步	看电视	无
吴小芳	女	29	汉族	青海西宁	文员	高中	良好	已婚	无	群众	购物	看电影	无
赵国强	男	43	汉族	四川成都	工人	初中	良好	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
孙小梅	女	26	汉族	重庆重庆	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
郑为民	男	51	汉族	贵州贵阳	工人	初中	一般	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
马小芳	女	23	汉族	云南昆明	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
徐国强	男	56	汉族	浙江杭州	商人	大学	良好	已婚	无	中共党员	经商	阅读	无
林小红	女	20	汉族	江苏苏州	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
周为民	男	63	汉族	山东烟台	退休	小学	一般	已婚	无	群众	散步	看电视	无
吴小芳	女	27	汉族	河南郑州	文员	高中	良好	已婚	无	群众	购物	看电影	无
赵国强	男	45	汉族	广东广州	工人	初中	良好	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
孙小梅	女	24	汉族	广西桂林	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
郑为民	男	52	汉族	宁夏银川	工人	初中	一般	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
马小芳	女	22	汉族	四川成都	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
徐国强	男	54	汉族	浙江杭州	商人	大学	良好	已婚	无	中共党员	经商	阅读	无
林小红	女	19	汉族	江苏苏州	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
周为民	男	64	汉族	山东烟台	退休	小学	一般	已婚	无	群众	散步	看电视	无
吴小芳	女	28	汉族	河南郑州	文员	高中	良好	已婚	无	群众	购物	看电影	无
赵国强	男	44	汉族	广东广州	工人	初中	良好	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无
孙小梅	女	25	汉族	广西桂林	学生	高中	良好	未婚	无	群众	学习	运动	无
郑为民	男	53	汉族	宁夏银川	工人	初中	一般	已婚	无	群众	喝酒	打牌	无